

SÉRIE A, N° 892

N° D'ORDRE :

1707

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

T. B. MAXWELL, B. Sc., M. Sc.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA FENCHONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 janvier 1922 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN.....

BLAISE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922



SÉRIE A, N° 892

N° D'ORDRE :

1707

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

T. B. MAXWELL, B. Sc., M. Sc.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA FENCHONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 janvier 1922 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*
BLAISE..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
 G. BONNIER..... Botanique.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
 HAUG..... Géologie.
 H. LE CHATELIER. Chimie générale.
 G. BERTRAND.... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE.... Physique générale.
 CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale
 EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
 MARCHIS..... Aviation.
 JEAN PERRIN.... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Mécanique rationnelle.
 Cl. GUICHARD.... Géométrie supérieure.
 LAPICQUE..... Physiologie.
 GENTIL..... Géographie physique.
 VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des var.
 COTTON..... Physique.
 DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
 Ch. FABRY..... Physique.
 CHARLES PEREZ... Zoologie, anatomie, physiol. comparée
 LÉON BERTRAND... Géologie appliquée et géol. régionale
 MAURAIN..... Physique du globe.
 DANGEARD..... Botanique (Enseignement P. C. N.).
 N... Botanique.
 N... Physique théorique et phys. céleste.
 N..... Mathématiques générales.

Professeurs.....

LEDUC..... Physique.
 HEROUARD..... Zoologie.
 RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 LESPIEAU..... Chimie.
 SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
 RABAUD..... Biologie expérimentale.
 PORTIER..... Physiologie.
 BLAISE..... Chimie organique.
 PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK

A NOTRE MAITRE
M. le PROFESSEUR A. HALLER
MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de notre profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE PAUL

ÉTUDE SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA FENCHONE

INTRODUCTION

Quoique la fenchone n'ait pas au point de vue commercial une importance aussi grande que celle présentée par le camphre, le problème de sa constitution n'en a pas moins été poursuivi par un assez grand nombre de chimistes, parmi lesquels on peut signaler MM. Wallach, Semmler, Bouveault, Kondakow, Ruzicka, Komppa, etc.

Nous n'avons pas l'intention de donner ici même un résumé des travaux qui ont été faits sur ce corps. Nous nous bornerons à signaler quelques grandes lignes qui peuvent servir d'introduction à notre propre travail.

La fenchone se trouve dans la nature sous ses deux formes actives, droite dans l'essence de fenouil (*Fœniculum vulgare*) et gauche dans l'essence de thuya (*Thuja occidentalis*).

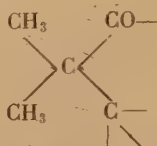
La fenchone fut découverte en 1881 par M. Landolph⁽¹⁾ dans l'essence d'anis et fut nommée, en raison de son odeur, « camphre anisique ». En 1891, M. Wallach la trouva dans l'essence de fenouil.

Pour obtenir la fenchone pure, M. Wallach traite la cétone brute par de l'acide azotique qui transforme l'anéthol dont

(1) *C. R.*, 81 (97) ; *Bull. soc. chim.*, 25 (207).

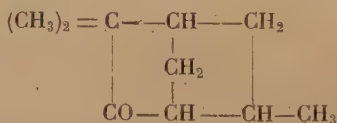
elle est souillée en acide anisique, et laisse la fenchone inaltérée. L'odeur, la formule brute, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, et l'ensemble de ses propriétés générales montrent qu'elle présente quelque analogie avec le camphre ⁽¹⁾.

En ce qui concerne sa constitution, on sut seulement, tout d'abord que, l'oxydation manganique donnant naissance à de l'acide diméthylmalonique, elle devait renfermer le groupement :



L'analogie existant entre le camphre et la fenchone se révéla de plus en plus grande à mesure que parurent les dérivés de celle-ci, par exemple l'acide fencholénique qui avait des propriétés physiques et même chimiques très voisines de celles de l'acide campholénique ⁽²⁾. De plus, l'action du pentaoxyde de phosphore donnant avec le camphre le para-cymène, et avec la fenchone le méta-cymène, l'on pensa que les deux cétones pourraient avoir des noyaux identiques, et n'être en quelque sorte que des dérivés meta et para.

Dans un long article sur le camphre, écrit au sujet de la fameuse discussion sur la formule de Bredt, Tiemann proposa pour la fenchone la formule :

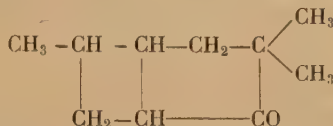


déduisant cette constitution de celle qu'il attribuait au camphre, sans apporter d'ailleurs d'arguments expérimentaux relatifs à la fenchone.

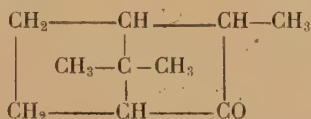
⁽¹⁾ *Annalen*, 263 (156).

⁽²⁾ *Annalen*, 269 (326).

Ce n'est qu'en 1895 que M. Wallach proposa une formule expliquant la nature saturée de la fenchone, la production de nitrile et d'acide fencholiques à partir de l'oxime ⁽¹⁾.



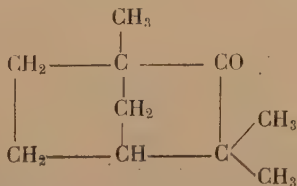
Mais, dès 1898, Wallach lui-même devant l'abondance des faits nouveaux reconnut l'insuffisance de sa formule et en proposa une nouvelle :



permettant mieux d'expliquer entre autres choses la genèse du fenchène, de l'acide oxyfenchylique et de la fencho-camphorone ⁽²⁾.

Cette formule semble avoir été adoptée assez généralement : Cockburn, Balbiano et Kondakow l'emploient volontiers dans leurs mémoires ayant trait à la question.

En 1906, M. Semmler ⁽³⁾ qui n'admettait pas la formule donnée par M. Wallach pour la fenchone, reconnut que l'amidure de sodium chauffé au sein du benzène avec la fenchone pouvait déterminer la rupture du noyau renfermant le groupe cétonique. Il conclut de ce fait que les atomes de carbone fixés sur le groupe CO devaient être tertiaires et proposa pour la fenchone la formule suivante :



⁽¹⁾ *Annalen*, 284 (324-345).

⁽²⁾ *Annalen*, 300 (319).

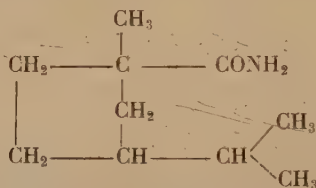
⁽³⁾ *B.*, 39 (2577).

Les travaux de MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾ sur la coupure des dialcoylcétones vinrent confirmer cette réaction. Ils montrèrent que l'amidure de sodium chauffée avec des cétones cycliques dans lesquelles les deux atomes de carbone fixés sur le CO sont tertiaires ouvre le noyau à fonction cétonique et donne des amides.

M. Semmler cependant ne se donna pas à tâche de démontrer la valeur de sa formule, il la proposa simplement.

Ce sont MM. Bouveault et Levallois qui, au cours d'un long travail sur ce sujet, amassèrent un ensemble de preuves tel que la formule de Semmler sembla tout à fait vraisemblable.

La réaction effectuée par M. Semmler avec la fenchone ⁽²⁾ lui a permis de préparer l'amide d'ouverture de cette cétone, qu'il appelait l'amide dihydrofencholénique, et à laquelle il donnait la formule suivante :



Par saponification de cette amide, il a obtenu l'acide correspondant identique avec celui obtenu directement à partir de la fenchone au moyen de la potasse. La réduction de l'éther éthylique de cet acide au moyen du sodium et de l'alcool absolu, lui a donné un alcool primaire qu'il appela l'alcool dihydrofencholénique.

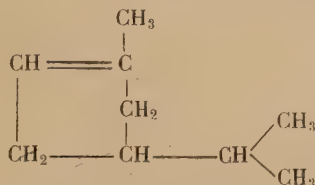
L'étude de l'amide d'ouverture de la fenchone fut entreprise par MM. Bouveault et Levallois ⁽³⁾ dans le but de déterminer la constitution de la fenchone elle-même.

⁽¹⁾ *C. R.*, 1909 (1643).

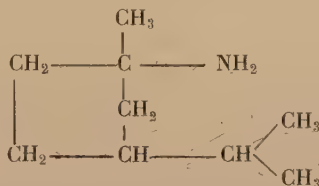
⁽²⁾ *B.*, 39 (2577).

⁽³⁾ *C. R.*, 1908 (180); *Bull. soc. chim.*, 1910 (542).

En traitant l'amide par le brome et la potasse (méthode d'Hoffmann) au lieu d'obtenir l'amine de dégradation, ils obtinrent l'urée symétrique, laquelle chauffée avec l'acide sulfurique, leur donna un carbure non saturé C_9H_{16} qu'ils appelèrent l'apofenchène. Par une suite d'oxydations progressives, ils arrivèrent à établir avec certitude la constitution de ce carbure qu'ils représentent par la formule :



ce qui imposa pour l'amine cherchée la formule :



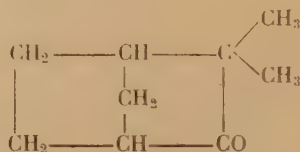
qui confirma la formule que Semmler avait donnée à l'amide.

MM. Bouveault et Levallois tentèrent ensuite la synthèse de cette amide ⁽¹⁾. Plusieurs essais avec des points de départ différents leur donnèrent des produits ayant avec les dérivés actifs de la fenchone une très grande ressemblance, sans toutefois leur être identiques. En étudiant de très près ces phénomènes, et en suivant pas à pas leur évolution, ils arrivèrent à démontrer que dans les dérivés racémiques des produits naturels comme dans ceux obtenus par la synthèse, ils étaient toujours en présence de mélanges d'isomères, peut-être de stéréoisomères.

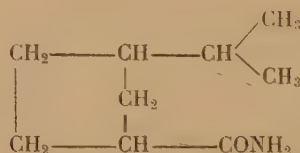
Cependant, quoique ces amides ne fussent pas absolument identiques, ils arrivèrent à préparer les urées correspondantes

⁽¹⁾ *Bull. soc. chim.*, 1910 (963); *C. R.*, 148 (1399).

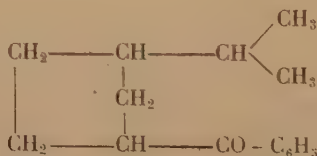
qui l'étaient. Ils ont ainsi réalisé le passage de la camphénylone (dont la constitution était connue) aux dérivés immédiats de la fenchone, et apportèrent une nouvelle preuve en faveur de la formule de constitution qu'ils avaient précédemment démontrée. Leur synthèse se résume ainsi : la camphénylone, dont la formule donnée par Semmler est :



donne par traitement avec l'amidure de sodium une amide d'ouverture :

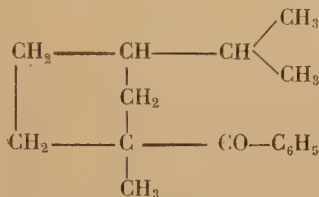


Celle-ci par saponification avec un alcali donne l'acide correspondant. Le chlorure de cet acide se condense avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium, en donnant le β -benzoylisopropylcyclopentane :

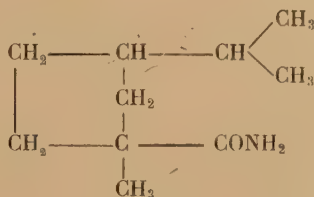


Ou se trouvait ainsi dans le cas des phénylcétones de MM. A. Haller et Ed. Bauer. En effet traitée par de l'amidure de sodium et subséquemment par de l'iodure de méthyle (la camphénylone ne se méthyle pas directement) cette phényl-

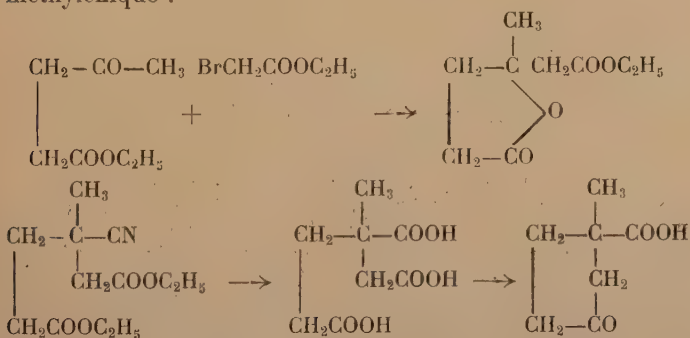
cétone fournit le dérivé méthylé :



lequel donne l'amide par coupure au moyen de l'amidure de sodium :

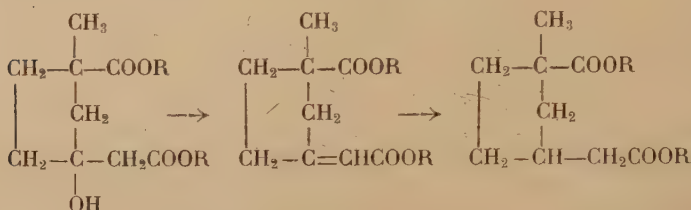


La synthèse totale de la fenchone a été récemment effectuée par M. Ruzicka ⁽¹⁾ comme suit : on condense les éthers lévulique et bromacétique par la réaction de Reformatsky et l'éther lactonique ainsi obtenu est transformé en nitrile au moyen du cyanure de potassium. Par hydrolyse on obtient un acide tribasique. L'éther de cet acide est chauffé avec le sodium et le benzène. On obtient ainsi un dérivé pentaméthylénique :

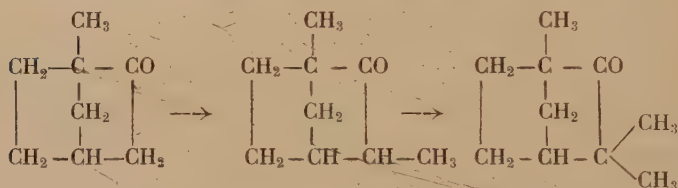


⁽¹⁾ B. 1917 (3628).

Ensuite on condense l'éther de cet acide avec l'éther bromacétique, et par déshydratation du produit ainsi obtenu on obtient un éther non saturé que l'on réduit :



Par distillation du sel de plomb de ce dernier acide, on obtient le méthyle-norcamphre, et par méthylation au moyen de l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle, il se forme un mélange de la fenchone avec son homologue inférieur :



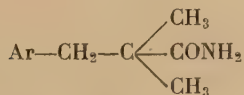
Le point de départ de notre travail est l'amide d'ouverture de la fenchone. Nous avons pensé la réduire au moyen du sodium et l'alcool absolu. Nous devons ainsi obtenir l'alcool primaire correspondant, qui devait être identique avec celui obtenu par M. Semmler à partir de l'éther de l'acide fenchoïque provenant de la saponification de l'amide dihydrofencholénique (l'acide méthyl-isopropylcyclopentane carboxylique).

Notre intention était d'étudier cet alcool, spécialement sa déshydratation et la transposition moléculaire qui devait en résulter.

MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾ ont montré que les amides de la

(1) *Ann. Chim.* (9^e série, t. IX, p. 15).

forme :



donnent par réduction un mélange de l'alcool et de l'amine correspondants.

L'amide dihydrofencholénique est un cas particulier de ce type d'amide, et en la réduisant nous avons en effet obtenu un mélange d'alcool et d'amine. La quantité d'amine ainsi obtenue a été suffisante pour nous permettre d'en entreprendre l'étude.

Nous avons divisé notre travail en trois parties :

- 1) Etude de l'alcool dihydrofencholénique et de certains de ses dérivés.
- 2) Etude de l'amine dihydrofencholénique et de quelques dérivés de celle-ci.
- 3) Etude du produit de déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. le Professeur Haller, à la Sorbonne. Nous tenons à exprimer ici, à notre cher Maître, notre reconnaissance pour les facilités qu'il nous a données afin de nous permettre de terminer notre modeste travail dans la plus courte durée de temps possible. Nous le prions de bien vouloir accepter nos bien sincères et vifs remerciements et nos sentiments de profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a donnés et la grande bienveillance qu'il a montrée à notre égard.

Nous tenons aussi à remercier M^{me} Ramart-Lucas, chef de travaux à la Sorbonne, pour l'intérêt avec lequel elle a suivi notre travail et pour les avis par lesquels elle a maintes fois guidé notre inexpérience.

PREMIÈRE PARTIE

Etude de l'alcool dihydrofencholénique et de certains de ses dérivés

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L'AMIDE DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

Pour la préparation de notre matière première, c'est-à-dire de l'amide dihydrofencholénique, nous nous sommes servis de fenchone fournie par la maison Schimmel et Cie.

Nous avons rectifié 3 kilos de ce produit et il a passé entièrement entre 192⁰-195⁰ C. à la pression ordinaire. Le pouvoir rotatoire spécifique de cette fenchone est $[\alpha_D] = + 1^{\circ}14'$.

La fenchone droite a un pouvoir rotatoire spécifique de $+ 71^{\circ}97$ et celui de la fenchone gauche obtenu par Wallach est de $- 66^{\circ}94$. Notre produit est donc un mélange d'inverses optiques constituant presque un racémique. Nous devons donc considérer les constantes physiques de nos dérivés comme se rapportant à des dérivés racémiques presque purs.

Pour préparer l'amide dihydrofencholénique, M. Semmler⁽¹⁾ donne les indications suivantes : « On dissout la fenchone dans deux fois son poids de benzène, on introduit une quantité théorique d'amidure de sodium (une molécule d'amidure pour une molécule de fenchone) et l'on chauffe pendant 4 heures au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. L'on verse le produit dans de l'eau glacée et l'on précipite ainsi quantitativement l'amide ».

M. Bouveault a trouvé — et nous ne pouvons que confir-

(1) B., 39 (2577).

mer cette observation — que les résultats obtenus avec ce procédé ne sont pas très satisfaisants, le rendement étant loin d'être quantitatif.

M. Bouveault a donc modifié le procédé original dans certains points, et nous avons trouvé bien d'adopter quelques-uns de ses changements. Le procédé que nous donnons ici est celui qui, après plusieurs essais, nous semble être le plus pratique.

200 g. de fenchone parfaitement sèche sont introduits dans un ballon à fond rond de 2 litres de capacité avec 400 g. de toluène déthiophéné et anhydre. Dans ce ballon muni d'un réfrigérant ascendant on ajoute d'un seul coup 60 g. d'amidure de sodium très finement pulvérisé et l'on chauffe dans un bain de chlorure de calcium dont le point d'ébullition ne doit pas dépasser 120° C. La réaction ne commence pas avant que la température du bain ait atteint 112° C.

On agite fréquemment et l'on règle la flamme pour que la température ne s'élève pas au delà de 115° C. Une fois que le toluène commence à bouillir, la réaction s'amorce et devient fort vive. Si les vapeurs de toluène dépassent le premier tiers de la longueur du réfrigérant, il est prudent de sortir le ballon de son bain, autrement on s'expose à ce qu'une portion du liquide soit projetée hors de l'appareil. Aussitôt que la réaction est calmée, on remet le ballon dans le bain et l'on continue de chauffer à l'ébullition douce pendant 2 heures. Au bout de ce temps le simple refroidissement doit provoquer la prise en masse.

On remplace alors le bain de chlorure de calcium par un bain-marie et l'on introduit dans le ballon 100 cm³ d'eau. On abandonne le mélange jusqu'à ce que l'eau ait pénétré au fond du ballon, ce dont on se rend compte par le dégagement d'ammoniac résultant de la décomposition de l'excès d'amidure de sodium. Puis on ajoute encore 200 cm³ d'eau et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout le produit soit redissous dans le toluène. On décante à chaud (on a soin de

garder les eaux alcalines) et on lave rapidement le produit plusieurs fois avec de l'eau à 70° C.

On fait couler la solution toluénique (encore chaude) dans des cristallisoirs immergés dans de l'eau froide et l'on refroidit ainsi en agitant constamment. Le produit se dépose sous forme de petites paillettes parfaitement blanches. On laisse reposer environ 6 heures pour compléter la précipitation et l'on filtre à la trompe. On obtient ainsi 175-185 g. d'amide fondant nettement à 94° C. Par évaporation du solvant, on retire encore environ 30 g. de cristaux un peu jaunes, qu'on fait recristalliser. Le rendement moyen est de 95 o/o.

Il est à remarquer que si la fenchone n'est pas bien sèche, ou si l'amidure de sodium n'est pas très finement pulvérisé, le rendement est moins bon.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DE L'AMIDE DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

Pour la réduction de l'amide on se sert d'un produit parfaitement sec, d'alcool absolu, que l'on distille sur le sodium au moment de l'employer, et du sodium que l'on vient de couper afin d'être sûr qu'il est exempt de toute trace de soude.

Nous avons généralement réduit 100 g. d'amide à la fois, et pour cela nous employions 160 g. de sodium et 1 litre d'alcool absolu. Ces proportions : 3 fois la quantité théorique de sodium et 5 fois le poids du sodium en alcool absolu, semblent être les meilleures pour les réductions de cette nature.

L'appareil consiste en un ballon à fond rond de 2 500 cm³ de capacité monté sur un bain de sable et surmonté de deux réfrigérants à reflux en série. Le premier est constitué par un tube central en argent ⁽¹⁾ de 1 m. 20 de longueur et d'un

(1) Ce dispositif est celui employé au laboratoire de M. HALGER pour ces sortes de réduction.

diamètre de 0 m. 02, et le second est un réfrigérant à 4 boules en verre. On fait entrer l'eau par le réfrigérant supérieur pour avoir le maximum de condensation, et l'on fait passer ce liquide à travers l'appareil aussi rapidement que possible (L'opération s'effectuait dans une cour extérieure).

L'intérieur des réfrigérants ayant été lavé à l'alcool et l'éther, et le ballon ayant été bien séché, on introduit aussi rapidement que possible le sodium, et l'on verse dessus une solution de l'amide dans 300 cm³ d'alcool absolu. On fixe aussitôt le réfrigérant. La réaction est assez vive, mais avec l'appareil comme nous l'avons décrit, rien n'est projeté en dehors.

Après environ 10 minutes la réaction est devenue assez calme pour que l'on puisse ajouter encore de l'alcool absolu. Quand tout a été ajouté, on allume sous le bain de sable et l'on chauffe à l'ébullition douce en agitant fréquemment jusqu'à ce que tout le sodium ait disparu.

Après refroidissement, on introduit d'abord 200 cm³ d'alcool à 95 pour 100, et quand on est sûr qu'il ne reste aucune trace de sodium, on ajoute 500 cm³ d'eau et l'on agite pour décomposer l'éthylate de sodium.

On chauffe ensuite au bain-marie sous un vide partiel pour chasser l'alcool éthylique ⁽¹⁾. Quand la plus grande partie de l'alcool a été éliminée, on arrête la distillation pour décanter les eaux alcalines. Puis on chasse l'alcool aussi complètement que possible. On reprend le résidu par un peu d'éther, on lave une ou deux fois à l'eau, on sèche et l'on distille dans le vide.

On obtient ainsi un mélange incolore d'alcool dihydrofencholénique et de l'amine correspondante, qui passe entre 100°-110° C. sous 20 mm. Il nous a été impossible de séparer

(1) On se sert à cet effet d'une colonne à pointes Vigreux, de 1 mètre de longueur, pour éviter l'entraînement des produits de la réduction.

complètement ces deux produits par distillation fractionnée. La plus grande partie du mélange passe entre 104° - 106° C. sous 20 mm. et semble être une sorte d'eutectique.

Aussitôt que tout l'alcool est distillé, la température monte très rapidement à 160° C. On arrête alors la rectification. Le résidu est constitué par de l'amide n'ayant pas été réduite, souillée par des traces de soude qu'un simple lavage à l'eau n'enlève pas. On accumule ces résidus, on les lave avec de l'acide chlorhydrique, puis de l'eau, on les sèche et on les distille ($E_{11} = 160^{\circ}$ C.).

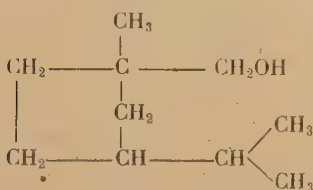
Pour séparer l'amine de l'alcool, on agite le mélange avec de l'éther chlorhydrique, et on lave à l'eau. Par évaporation des eaux de lavage, on obtient l'amine sous forme de chlorhydrate.

Par réduction de 100 g. d'amide on obtient généralement 50 g. d'alcool dihydrofencholénique, 15 à 25 g. de chlorhydrate d'amine, et le reste est de l'amide qui n'a pas réagi. Le rendement en amine n'est pas constant, sans que nous puissions savoir à quelle cause cette variation est due. Nous avons fait plusieurs essais pour changer les conditions de la réaction, mais il nous a été impossible d'augmenter nos rendements. Ainsi, nous avons fait varier la concentration de la solution, la quantité d'amide par rapport au sodium, la quantité d'alcool par rapport au sodium et le temps de chauffage. Nos rendements en alcool ont toujours été de 50 pour 100 environ, le rendement en amine a varié entre 5-20 pour 100, et la quantité d'amide non attaquée entre 30-45 pour 100.

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DE NOTRE ALCOOL AVEC CELUI DE SEMMLER

L'alcool dihydrofencholénique a pour constitution la formule suivante :



Ce produit fut préparé d'abord par M. Semmler en réduisant l'éther de l'acide fencholique. Pour comparer notre alcool avec celui de M. Semmler, nous avons préparé celui-ci. Nous avons d'abord transformé l'amide dihydrofencholé-
nique en l'acide correspondant. Puis par réduction de l'éther
méthylique de celui-ci, nous avons préparé l'alcool.

Quoique l'amide dihydrofencholé-
nique soit assez stable en
présence des acides et des alcalis, par ébullition avec la
potasse alcoolique à 30 pour 100, elle est néanmoins trans-
formée intégralement en acide.

30 g. d'amide sont traités avec une fois et demie la quan-
tité théorique de potasse alcoolique à 30 pour 100 (la solution
étant faite dans l'alcool absolu). L'opération s'effectue dans
un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, et l'on chauffe à
l'ébullition pendant 10 heures.

Le dégagement d'ammoniac d'abord assez rapide devient
plus lent et enfin cesse entièrement. On verse le produit dans
de l'eau (il doit être complètement soluble), on lave avec de
l'éther pour enlever l'amide s'il en reste, et l'on précipite
l'acide fencholique par de l'acide chlorhydrique. On ajoute
un peu d'éther et l'on décante. On redissout le produit dans
une solution de potasse et l'on reprécipite. On décante, on
lave, on sèche, on distille. L'acide passe à 162°-165° C. sous
22 mm.

Pour obtenir l'éther méthylique de cet acide, on se sert de
la méthode de E. Fischer. On mélange l'acide avec 7 fois
son poids d'alcool méthylique pur, on ajoute 7 pour 100 en
poids d'acide sulfurique concentré et l'on fait bouillir dans
un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 5 heures.

L'éther méthylique passe à 110° C. sous 11 mm., et le rendement est de 90 pour 100.

Par réduction de cet éther au moyen du sodium et de l'alcool absolu, nous avons obtenu l'alcool décrit par M. Semmler. Il est identique avec celui obtenu par réduction directe de l'amide, à tous les points de vue. Les phényluréthanes des deux alcools fondent toutes deux à 51° C., et leur mélange fond à la même température.

Nous donnons ici les constantes physiques des deux alcools.

Par réduction de l'amide dihydrofencholénique :

$$E_{49} = 107^{\circ}\text{--}108^{\circ}\text{ C.} \quad d \frac{22^{\circ}5}{4^{\circ}} = 0,88690.$$

	α	D	β
$n_{22^{\circ}5}$	1,45332	1,45564	1,46067
R. M. calculée . .	47,499	47,703	48,212
R. M. trouvée. . .	47,570	47,780	48,234
E. M.	+0,071	+0,077	+0,022

Par réduction de l'éther méthylique de l'acide fencho-lique :

$$E_{11} = 100^{\circ}\text{ C.} \quad d \frac{22^{\circ}5}{4^{\circ}} = 0,88643.$$

	α	D	β
$n_{22^{\circ}5}$	1,45357	1,45584	1,46087
R. M. calculée . .	47,499	47,780	48,234
R. M. trouvée. . .	47,618	47,823	48,279
E. M.	+0,119	+0,043	+0,045

CHAPITRE IV

ESSAI DE PRÉPARATION D'UN ÉTHER CHLORHYDRIQUE DE L'ALCOOL DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

a) Avec le chlorure de thionyle :

Pour préparer le chlorure correspondant à notre alcool, nous nous sommes adressé d'abord au chlorure de thionyle.

On introduit 20 g. d'alcool dihydrofencholénique dans un petit ballon à fond rond muni d'une ampoule à brome et conduisant à un appareil destiné à absorber les gaz HCl et SO_2 dégagés pendant la réaction. On ajoute goutte à goutte en agitant 25 g. de chlorure de thionyle.

Il y a un vif dégagement d' HCl et de SO_2 . Quand tout le réactif a été ajouté, on agite encore quelque temps, puis on verse le produit dans de l'eau. On ajoute un peu d'éther et l'on décante. On lave avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude, puis encore avec de l'eau. On sèche, on chasse l'éther et l'on distille. On obtient 11 g. d'un produit qui passe à 93° - 95° C. sous 20 mm., et 8 g. d'une huile qui se décompose avec dégagement de SO_2 quand on essaie de la distiller.

b) Avec SOCl_2 au sein de la pyridine :

On dissout 23 g. d'alcool dans 16 g. de pyridine. Le mélange ayant été refroidi par un mélange de glace et de sel, est traité par 20 g. de chlorure de thionyle. Par distillation des produits nous avons obtenu 10 g. de chlorure et 13 g. d'alcool n'ayant pas réagi.

Dans le but d'effectuer une transformation intégrale nous avons employé des quantités doubles de SOCl_2 et de pyridine. Nous avons donc traité 100 g. d'alcool dissous dans 140 g. de pyridine par 164 g. de SOCl_2 . Après avoir ajouté tout le réactif, nous avons laissé le mélange dans la glace pendant une demi-heure, puis nous avons chauffé au bain-marie. Quand la température atteignit 60° C. environ, une réaction violente eut lieu avec dégagement de grandes quantités de HCl et de SO_2 , et le produit d'abord rouge clair est devenu presque noir. Avec beaucoup de difficulté nous avons réussi après plusieurs lavages et plusieurs distillations à obtenir 20 g. de chlorure ayant l'odeur des composés sulfurés.

Un autre essai avec 50 g. d'alcool a été fait. Nous avons

laissé le mélange dans la glace pendant 2 heures, puis à la température ordinaire pendant toute la nuit. Nous avons ensuite décomposé très doucement avec de la glace, et nous avons obtenu 25 g. de chlorure, 10 g. d'alcool n'ayant pas réagi, et une grande quantité de résine que l'on n'a pu distiller.

c) Avec le trichlorure de phosphore :

20 g. d'alcool traités par un léger excès de PCl_3 nous ont donné 10 g. d'un produit passant à 95°C . sous 20 mm., et la même quantité d'un autre qui bout à $232^\circ\text{-}234^\circ \text{C}$. sous la même pression. Ce dernier composé contient du phosphore et doit être tout simplement l'éther phosphoreux.

d) Avec le pentachlorure de phosphore :

Nous nous sommes adressés ensuite au PCl_5 . Un essai préliminaire avec 20 g. d'alcool, sans précautions spéciales, nous ayant donné 17 g. d'un mélange de carbure et de chlorure, nous avons poussé l'étude plus loin.

Nous avons employé finalement le procédé suivant : On introduit dans un ballon à fond rond de 300 cm^3 de capacité 67 g. de pentachlorure. On munit le ballon d'une ampoule à brome et d'un tube de dégagement adapté à un appareil destiné à absorber le gaz HCl mis en liberté. On immerge le ballon dans un mélange réfrigérant, et tout en agitant doucement, on fait tomber goutte à goutte 50 g. d'alcool sur le perchlorure de phosphore. Quand tout l'alcool a été ajouté, on laisse reposer 2 heures dans le mélange réfrigérant, puis on décompose très soigneusement en laissant tomber peu à peu de l'eau par l'ampoule à brome. On agite constamment et l'on maintient la température aussi basse que possible. On ajoute un peu d'éther à l'huile qui surnage et on décante. On lave plusieurs fois avec de l'eau, puis avec une solution concentrée de carbonate de soude, puis encore avec de l'eau. On sèche, on chasse l'éther et l'on distille dans le vide. On

obtient ainsi un produit très pur et avec un bon rendement.

Si l'on ne prend pas de précautions spéciales pour la décomposition du POCl_3 , on obtient en même temps une assez grande quantité (jusqu'à 50 pour 100) de carbure. Nous reparlerons de celui-ci plus loin.

Ce chlorure est un liquide incolore, ayant une odeur caractéristique et pas désagréable. Le dosage du chlore nous a donné :

Subst. : 0,1913 g. ; AgCl : 0,1553 g.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$: 20,31 0/0 ; trouvé : 20,10 0/0.

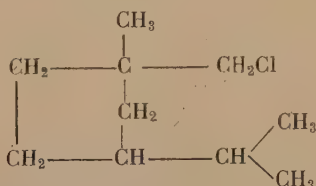
Les constantes sont : $E_{20} = 96^\circ \text{C}$. $d_{40}^{25.07} = 0,9368$.

	α	D	β
$n_{22.5}^{\circ}$	1,45971	1,46202	1,46811
R. M. calculée	50,82	51,05	51,61
R. M. trouvée.	51,01	51,26	51,86
E. M.	+0,19	+0,21	+0,25

CHAPITRE V

QUELQUES RÉACTIONS DU CHLORURE OBTENU AVEC PCl_5

Nous avons pensé que ce chlorure était le chlorure normal de l'alcool dihydrofencholénique. Il devait donc avoir pour constitution la formule suivante :



Pour nous assurer de ce fait nous avons essayé de transformer notre chlorure en l'amine correspondante, et cette

amine devait être identique à celle obtenue en même temps que l'alcool par réduction de l'amide.

Nous avons donc chauffé 10 g. de notre chlorure avec 35 cm³ d'une solution saturée d'ammoniac dans de l'alcool absolu, en tube scellé à 100° C., pendant 10 heures. Nous avons obtenu au lieu de l'amine cherchée, 7 g. d'un carbure non saturé bouillant à 76°-77° C. sous 24 mm., et 3 g. de chlorure n'ayant pas réagi. La quantité de chlorhydrate d'ammoniac récupérée correspond bien à l'acide chlorhydrique enlevé.

Avec d'autres agents capables d'enlever l'acide chlorhydrique nous avons observé le même phénomène. L'aniline, par exemple, agit même à froid. On mélange le chlorure avec la quantité correspondante d'aniline pure, et on laisse reposer 1 heure ou 2 à la température ordinaire. Au bout de ce temps le chlorhydrate d'aniline s'est pris en masse, et l'on récupère très facilement le carbure.

Cette expérience nous ayant fait un peu douter de l'identité de notre chlorure avec le chlorure normal, nous avons pensé le transformer en éther acétique au moyen de l'acétate d'argent : par saponification nous devions retomber sur l'alcool primitif.

Préparation de l'acétate. — On introduit dans un ballon à fond rond de 300 cm³ de capacité, 50 g. d'acétate d'argent bien pulvérisé, et l'on ajoute le même poids de chlorure dissous dans 100 g. d'acide acétique cristallisable (on a ainsi un léger excès de réactif). On agite fréquemment pendant plusieurs heures. Au bout de ce temps l'aspect du sel d'argent a complètement changé ; on filtre et l'on ajoute de l'eau. On décante l'huile qui surnage et on lave plusieurs fois avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude. La distillation du produit a donné 30 g. de carbure qui passent entre 73°-75° C. sous 17 mm., et 15 g. d'acétate ($E_{22} = 110^{\circ}\text{--}112^{\circ}\text{C.}$).

L'acétate est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable.
L'analyse nous a donné :

Subst. 0,1503 g.; CO_2 0,39939 g.; H_2O 0,1490 g.
Calculé pour $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$: C = 72,70 o/o; H = 11,10
Trouvé C = 72,45 o/o; H = 11,02 o/o

Les autres constantes sont : $d_{40}^{2107} = 0,94411$.

	α	D	β
n_{2107}	1,45531	1,45544	1,46126
R. M. calculée	56,818	57,068	57,883
R. M. trouvée	56,687	56,950	57,577
E. M.	-0,131	-0,118	-0,306

Saponification de l'acétate. — Cet éther est facilement saponifié par la potasse alcoolique à 30 pour 100. On le fait bouillir quelque temps avec ce réactif dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On ajoute de l'eau et l'on isole le produit. Il passe à 104^0 - 106^0 C. sous 25 mm. Cet alcool n'est pas l'alcool dihydrofencholénique. Il a une odeur qui rappelle un peu celle du menthol.

L'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1803 gr.; CO_2 : 0,5070 gr.; H_2O : 0,2120 gr.
Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$: C = 76,85 o/o; H = 12,90 o/o.
Trouvé C = 76,69 o/o; H = 12,86 o/o.

Les constantes sont : $E_{22} = 101$ - 102^0 C. $d_{40}^{2406} = 0,91758$.

	α	D	β
n_{2406}	1,45355	1,46195	1,46787
R. M. calculée	47,499	47,703	48,212
R. M. trouvée	47,121	47,507	48,004
E. M.	-0,378	-0,196	-0,198

Nous donnerons l'étude détaillée de cet alcool en même temps que celle d'un autre corps que nous traitons dans la seconde partie (page 43).

Nous avons essayé de faire un dérivé magnésien avec ce

chlorure sans réussir, mais nous croyons que ceci tient à une cause purement technique et non pas à ce que le corps ne peut former de magnésien.

M. Bouveault avait réussi — mais avec beaucoup de difficulté — à préparer un dérivé magnésien du chlorhydrate de l'apofénène (¹). Nous avons suivi soigneusement ses indications mais sans résultats satisfaisants.

A 3 g. 5 de magnésium en copeaux dans 50 cm³ d'éther anhydre nous avons ajouté 2 g. de bromure d'éthyle. Quand la réaction était bien amorcée, nous avons introduit peu à peu 14 g. de chlorure. Le magnésium ne disparut pas complètement, mais nous pensions que la combinaison s'était faite partiellement. Dans cette solution étherée, que nous avons refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant à — 10°C., nous avons fait passer un courant de gaz carbonique sec pendant plusieurs heures. Le rendement en produits acides a été insignifiant et la plus grande partie du chlorure était transformée en carbure par soustraction de HCl.

CHAPITRE VI

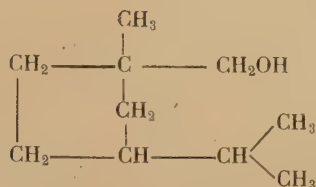
SUR LA CONSTITUTION DU CHLORURE OBTENU AVEC PCl_5

Les expériences que nous venons de décrire nous ayant montré que le chlorure obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool dihydrofencholénique n'est pas le chlorure normal, nous avons entrepris l'étude de sa constitution.

Si l'on considère la formule de l'alcool dihydrofencholénique et si l'on se demande la raison pour laquelle une transposition s'effectue, on est forcé d'admettre que la raison la plus probable est l'existence dans la molécule d'un atome

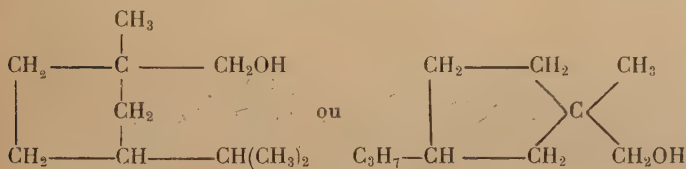
(¹) *Bull. soc. chim.*, 1910 (1), p. 973 et suiv.

de carbone quaternaire, voisin du groupe contenant la fonction alcoolique.



Il nous a donc semblé parfaitement admissible de penser que le centre de notre transposition est cet atome de carbone quaternaire. D'ailleurs, dans cette étude, nous n'avons jamais envisagé une transposition possible dans laquelle il n'ait pas joué ce rôle.

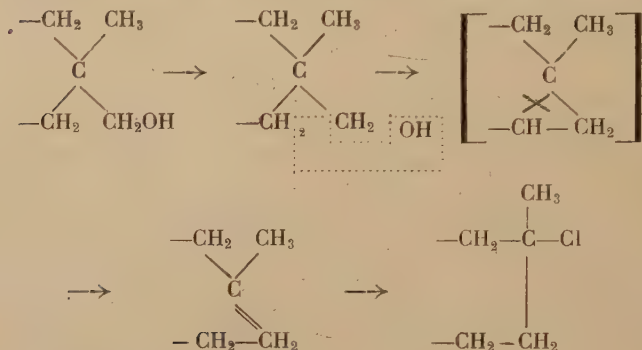
Nous avons donc à considérer la molécule :



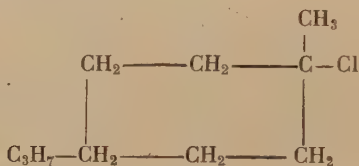
et plus spécialement l'atome de carbone quaternaire avec ses quatre liaisons.

Dans beaucoup de transpositions provoquées par le pentachlorure de phosphore et le chlorure de thionyle, on admet le processus suivant : il y a d'abord perte d'une molécule d'eau sous l'influence déshydratante du réactif; ceci donne naissance à un composé éthylénique qui ensuite fixe une molécule d'acide chlorhydrique et, d'après les analogies, il est admis que le chlore se fixe généralement sur l'atome de carbone le plus substitué.

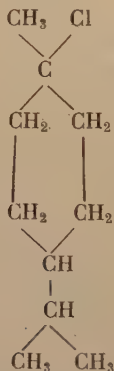
En appliquant cette hypothèse à notre cas, nous avons :



ce qui nous donne pour formule :



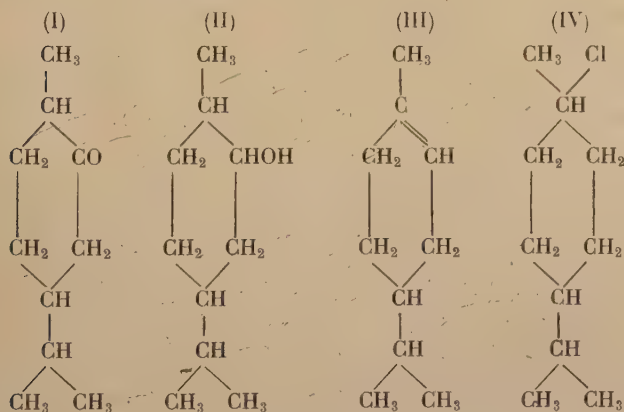
que l'on peut écrire :



Et ce composé est le chlorure du carvomenthol tertiaire.

Or, nous avons préparé ce chlorure par une autre voie, et nous croyons pouvoir affirmer que le produit ainsi obtenu est identique avec celui réalisé en traitant l'alcool dihydro-fencholénique avec le pentachlorure de phosphore.

A cet effet nous avons réduit, au moyen du sodium et de l'alcool, la carvomenthone (I) (tetrahydrocarvone) en carvomenthol (II) (tetrahydrocarvol). Nous avons ensuite déshydraté cet alcool en faisant passer ses vapeurs sur de la terre d'infusoire chauffée à 450°-500° C. en employant la même méthode que pour la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique décrite plus loin. Le produit de cette opération est le carvomenthène, qui donne par addition d'acide chlorhydrique le chlorure cherché.



Les constantes physiques de ce chlorure sont :

$$E_{22} = 100^{\circ}\text{--}102^{\circ}\text{C.} \quad d \frac{24^{\circ}5}{4^{\circ}} = 0,93128.$$

	α	D	β
$n_{25^{\circ}2}$	1,45671	1,45904	1,46593
R. M. calculée	50,817	51,045	51,609
R. M. trouvée. . . .	51,069	51,295	51,952
E. M.	+0,252	+0,250	+0,343

Elles se rapprochent sensiblement de celles du chlorure obtenu par action de PCl_5 sur l'alcool dihydrofencholénique.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DU CARBURE PROVENANT DU CHLORURE PRÉPARÉ À PARTIR
DE L'ALCOOL DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

A partir du chlorure obtenu en traitant l'alcool dihydrofencholénique par le pentachlorure de phosphore, nous avons isolé trois carbures non saturés ayant la composition $C_{10}H_{18}$.

1) L'un est un produit secondaire qui prend naissance au cours de la préparation du chlorure dans certaines conditions (Voir préparation du chlorure);

2) Le second constitue le produit principal isolé au cours de la production de l'acétate par double décomposition de ce chlorure et de l'acétate d'argent;

3) Le troisième est obtenu en enlevant directement HCl au même chlorure par l'action de l'ammoniac alcoolique, de l'aniline, etc.

Nous croyons pouvoir affirmer que ces carbures d'origines différentes sont identiques.

Les analyses de ces trois carbures nous ont donné :

	C o/o	H o/o
(1)	86,70	12,89
(2)	86,75	13,02
(3)	86,68	12,95
Théorie pour $C_{10}H_{18}$	86,95	13,14

Les constantes du carbure (2) sont :

$$E_{23} = 73^{\circ} - 75^{\circ} \text{ C.} \quad d \frac{24^{\circ}6}{4^{\circ}} = 0,83310.$$

	α	D	β
$n_{24^{\circ}6}$	1,45382	1,45654	1,46334
R. M. calculée . . .	45,478	45,711	46,271
R. M. trouvée . . .	44,841	45,073	45,651
E. M.	-0,637	-0,638	-0,620

Chacun d'eux absorbe sans dégagement de HBr une quantité de brome qui correspond à une seule double liaison ; le dérivé ainsi formé ne cristallise pas et se décompose quand on essaie de le distiller.

Ils décolorent immédiatement une solution de permanganate avec précipitation de MnO_2 .

Il nous a été impossible de préparer le nitrosite, le nitrosate ou le nitroschlorure.

L'identité de ces carbures ayant été observée, nous avons préparé avec l'un d'eux le chlorure (celui provenant de la décomposition du chlorure par l'acétate d'argent) par addition de HCl sur la double liaison. En opérant au sein de l'éther anhydre le rendement est déplorable, mais au sein de l'alcool absolu et à basse température, il est théorique.

On introduit dans un petit ballon à fond rond une solution de 15-20 g. de carbure dans 50 cm³ d'alcool absolu, et l'on refroidit à $-10^{\circ}C$. avec un mélange de glace et de sel. Puis on fait passer dans ce mélange, lentement et régulièrement, un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Durant 2 heures le gaz est complètement absorbé. On arrête l'opération aussitôt que l'acide chlorhydrique commence à se dégager à l'extrémité de l'appareil. On verse le produit dans un ballon contenant 300 cm³ d'eau glacée. On décante, on lave à l'eau et au carbonate de soude. On sèche et on distille. Le produit passe à $95^{\circ}C$. sous 22 mm.

La transformation est complète. Le produit ainsi obtenu est un liquide mobile semblable au chlorure obtenu par l'action du PCl_5 sur l'alcool dihydrofencholénique. Le dosage du chlore nous a donné :

Subst. :	0,1963 gr.;	AgCl :	0,1589 gr.
Calculé pour $C_{10}H_{19}Cl$:	20,31 o/o.		
Trouvé :	20,02 o/o.		

Les constantes sont :

$$E_{22} = 95^{\circ}C. \quad d_{\frac{24^{\circ}6}{40}} = 0,93560.$$

	<u>α</u>	<u>D</u>	<u>β</u>
$n_{24.6} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	1,45821	1,46063	1,46652
R. M. calculée .	50,817	51,045	51,609
R. M. trouvée. .	50,940	51,170	51,734
E. M.	+0,123	+0,125	+0,125

Ces constantes se rapprochent de celles du chlorure obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool dihydrofencholénique.

Nous reparlerons de ces composés dans la troisième partie qui traite de l'étude du carbure provenant de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique.

DEUXIÈME PARTIE

L'Amine dihydrofencholénique et quelques-uns de ses dérivés

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'AMINE

Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons trouvé cette amine comme produit secondaire de la réduction de l'amide dihydrofencholénique par le sodium et l'alcool absolu.

Pour séparer l'amine du mélange de produits provenant de cette réduction, nous avons employé plusieurs procédés différents. Nous l'avons séparée d'abord en lavant la solution étherée des produits bruts avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100. Le sulfate d'amine étant très peu soluble dans l'éther, se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on filtre à la trompe et qu'on lave ensuite plusieurs fois avec un mélange d'alcool et d'éther.

Cependant, même après plusieurs lavages, l'odeur de l'alcool dihydrofencholénique persiste, et comme le sulfate est pour ainsi dire insoluble dans tous les solvants ordinaires, même l'eau, il n'est pas possible de le faire recristalliser pour le purifier.

Nous avons ensuite essayé de précipiter le chlorhydrate en faisant passer le gaz HCl sec dans une solution de l'alcool et de l'amine dans de l'éther anhydre, mais quoique le chlorhydrate se forme, il n'y a pas de précipité. Nous avons donc simplement lavé la solution étherée contenant les deux produits avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que l'évaporation des eaux de lavage ne donne plus de résidu.

Pour isoler l'amine, on traite ou son chlorhydrate ou son sulfate par la potasse, et l'on extrait à l'éther. On sèche sur

de la potasse caustique, on chasse l'éther et on distille dans le vide. L'amine passe à 90°-91° C. sous 16 mm.

L'amine dihydrofencholénique est un liquide mobile, incolore, d'odeur un peu pénétrante. Elle se combine avec l'acide carbonique de l'air pour former un sel qui se présente sous forme d'une poudre blanche. Pour cette raison on conserve l'amine dans des petits flacons scellés, ou bien sous la forme de chlorhydrate.

Nous donnons ici les propriétés de certains de ses dérivés :

Chlorhydrate. — On le prépare par l'addition de HCl à une solution alcoolique de l'amine refroidie dans un mélange réfrigérant. C'est une poudre blanche qui cristallise dans l'alcool absolu sous forme de plaques incolores. Il fond avec décomposition à 171°-173° C. Il est très soluble dans l'eau, et assez soluble dans l'alcool et l'éther. Le dosage du chlore nous donne :

Subst. :	0,2014 gr.;	AgCl :	0,1508 gr.
Cl o/o calculé pour $C_{10}H_{21}N.HCl$:	18,75 o/o.		
Trouvé :			18,51 o/o.

Sulfate. — Poudre blanche fondant avec décomposition vers 190° C. Insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Analyse :

Subst. :	0,1840 gr.	BaSO ₄ :	0,1704 gr.
S o/o calculé pour $C_{10}H_{21}N.H_2SO_4$:	12,80 o/o.		
Trouvé :			12,70 o/o.

Acetate. — Préparé par l'addition de l'acide acétique cristallisable à une solution de l'amine dans de l'éther anhydre refroidie par un mélange de glace et de sel. Petites plaques incolores fondant avec décomposition vers 140° C.

Dérive acétyle. — On le prépare en traitant l'amine libre par l'anhydride acétique. C'est un liquide incolore, très visqueux, sans odeur caractéristique, bouillant à 193° C. sous 27 mm.

Analyse :

Subst. : 0,1536 gr.; CO_2 : 0,4127 gr.; H_2O : 0,1604 gr.

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$: C = 73,10 o/o ; H = 11,68 o/o.

Trouvé : C = 73,28 o/o ; H = 11,60 o/o.

Dérivé benzylidénique. — L'amine libre traitée par la quantité théorique d'aldéhyde benzoïque donne un dérivé benzylidénique avec dégagement de chaleur. Ce dérivé est un liquide incolore et inodore, un peu visqueux, passant à 183°-184°5 C. sous 21 mm.

Analyse :

Subst. : 0,1906 gr.; CO_2 : 0,5883 gr.; H_2O : 0,1741 gr.

Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$: C = 83,95 o/o ; H = 10,28 o/o.

Trouvé : C = 84,17 o/o ; H = 10,14 o/o.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'AMINE DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

On sait d'après les travaux de M. Demjanow⁽¹⁾ et de M. Wallach⁽²⁾ que les amines de la série hydrocyclique présentent des propriétés appartenant à la fois aux corps de la série acyclique et à ceux de la série cyclique, ou plutôt, des propriétés intermédiaires entre ces deux classes de corps.

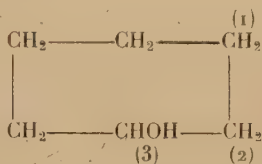
Par exemple, quoique les nitrites des amines de la série grasse ne soient pas assez stables pour qu'on puisse les conserver, on a très souvent préparé ces dérivés dans la série hydrocyclique, et leur stabilité ne laisse rien à désirer.

On les produit en général en ajoutant à une solution aqueuse concentrée du chlorhydrate de l'amine une quantité équimoléculaire de nitrite de soude en solution. Ces com-

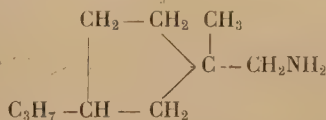
(¹) *J. R.*, 35 (1903), 26; 36 (1905), 166; 37 (1905), 621. *B.*, 40, 4393 (1907).

(²) *Annalen*, 353 (318).

Nous avons ainsi formation comme phase intermédiaire d'un noyau bicyclique dont la partie triméthylénique ne résiste pas à l'hydrolyse. Pour expliquer la formation du cyclohexanol, M. Wallach dit que la liaison 1-3 se rompt, et une molécule d'eau se fixe au même endroit :

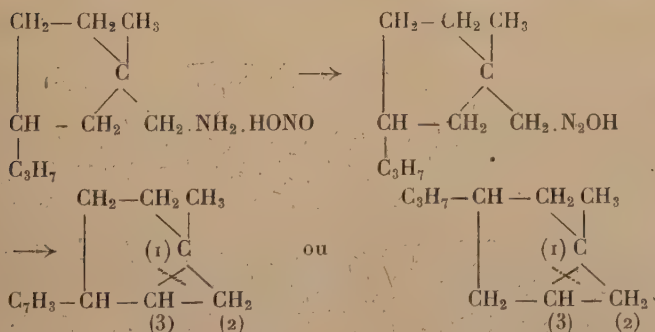


Nous pouvons remarquer que notre amine, ayant la formule :



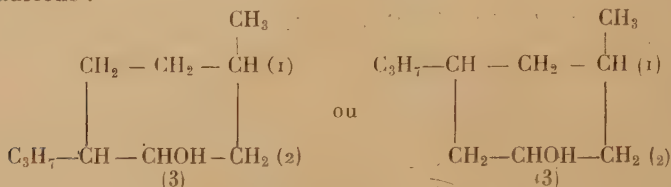
est tout simplement une méthyl-isopropyl-cyclopentane-méthylamine, et nous devons nous attendre, en la traitant par l'acide azoteux, à une transposition analogue à celle que nous venons de décrire.

En admettant le mécanisme de M. Wallach, nous aurions :

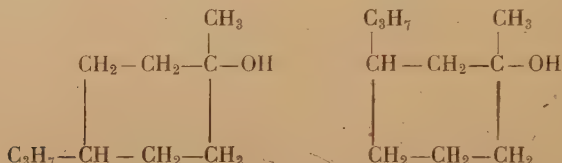


Si ensuite, comme l'a indiqué M. Wallach, la liaison 1-3 se

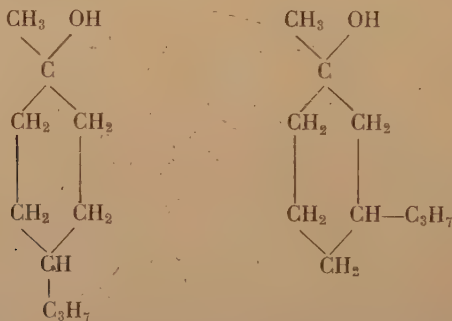
rompt, et une molécule d'eau se fixe au même endroit, nous aurions :



ou, si la molécule d'eau se fixe dans le sens inverse :



Or, l'oxydation du produit que nous avons obtenu ne nous ayant pas donné de cétone, il ne peut être un alcool secondaire. De plus, ce produit a toutes les propriétés d'un alcool tertiaire (voir partie expérimentale). Nous n'avons donc à considérer que les deux dernières formules que l'on peut écrire :



La première est celle du carvomenthol tertiaire et la deuxième celle du 1-méthyl-3-isopropyl cyclohexanol.

Or nous avons préparé (voir page 31) le carvomenthène de von Baeÿer par déshydratation du carvomenthol, l'avons traité par de l'acide chlorhydrique pour obtenir le chlorure

tertiaire, lequel par double décomposition avec de l'acétate d'argent a fourni un éther acétique. Cet éther, par saponification, fournit l'alcool tertiaire de von Baeyer dont les propriétés sont identiques avec celles de notre alcool. Nous croyons donc pouvoir affirmer que par traitement de l'amine dihydrofencholénique avec l'acide azoteux nous avons obtenu le carvomenthol tertiaire.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'AMINE DIHYDROFENCHOLÉNIQUE (PARTIE EXPÉRIMENTALE)

Dans toutes nos expériences sur ce sujet nous avons employé l'amine sous forme de chlorhydrate, ce sel étant le plus commode à manipuler. Le sulfate est trop peu soluble dans l'eau pour que son emploi soit possible. On peut également se servir de l'acétate, mais ce dérivé est plus difficile à purifier.

Notre façon d'opérer est en général celle employée pour préparer les dérivés diazoïques dans la série cyclique. Dans un vase à précipiter de 250 cm³ de capacité on introduit environ 30 g. de chlorhydrate d'amine pur. On ajoute 50 cm³ d'eau et 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et l'on refroidit à — 5° C. dans un mélange de glace et de sel. Puis on fait tomber, goutte à goutte très lentement et en agitant constamment, une solution contenant la quantité théorique de nitrite de soude.

Remarquons tout de suite que la réaction ne se comporte pas de la même façon qu'avec les amines aromatiques. Il y a dégagement de gaz nitreux pendant toute l'opération, et si l'on n'emploie que la quantité théorique de nitrite, la réaction n'est pas complète.

Aussi avons-nous opéré à froid avec un léger excès de réactif et nous laissons la température s'élever tout douce-

ment en diluant la solution avec de l'eau. A un moment donné, il n'y a plus de dégagement de gaz nitreux, la liqueur d'abord un peu jaune devient verdâtre, et le dégagement d'azote commence.

On chauffe doucement au bain-marie en agitant constamment, et au bout de quelques minutes la solution s'est séparée en deux couches. On décante la couche supérieure contenant les produits de la réaction, on lave à l'eau, on sèche et on distille dans le vide. Nous avons obtenu deux produits en quantité à peu près égale.

Le premier passe à 71° - 73° C. sous 18 mm. C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur menthénique. L'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1503 gr.; CO_2 : 0,4798 gr.; H_2O : 0,1748 gr.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$: C = 86,95 o/o ; H = 13,04 o/o.

Trouvé : C = 87,06 o/o ; H = 12,92 o/o.

Ses autres constantes sont : $d_{\frac{24^{\circ}6}{4^{\circ}}} = 0,83205$.

	α	D	β
$n_{24^{\circ}6}$.. .	1,45261	1,45514	1,46146
R. M. calculée ..	45,478	45,711	46,274
R. M. trouvée ..	44,796	45,010	45,550
E. M.	-0,682	-0,701	-0,724

Nous supposons que le carbure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ainsi obtenu provient de soustraction d'une molécule d'eau à l'alcool $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Il est non saturé, absorbant le brome sans dégagement de HBr , et décolore une solution de permanganate. Nous avons essayé de faire le nitrosate, nitrosite et le nitrosochlorure sans succès.

Le deuxième produit passe à 100° - 102° C. sous 13 mm. C'est un liquide incolore, moins mobile que le premier, et dont l'odeur rappelle celle du menthol. L'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1474 gr.; CO_2 : 0,4479 gr.; H_2O : 0,1710 gr.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$: C = 76,85 o/o ; H = 12,90 o/o.

Trouvé : C = 76,71 o/o ; H = 12,80 o/o.

Les autres constantes sont : $d \frac{24^{\circ}6}{4^{\circ}} = 0,91556$.

	α	D	β
$n_{24^{\circ}6}$	1,45961	1,46202	1,46790
R. M. calculée . . .	47,499	47,703	48,212
R. M. trouvée . . .	46,633	46,843	47,352
E M.	-0,866	-0,860	-0,858

L'étude de cet alcool et de celui que nous avons obtenu à partir du chlorure provenant de l'alcool dihydrofencholénique (voir page 27) nous a conduits à des résultats différents de ceux que nous avons envisagés tout d'abord.

Nous avons d'abord pensé que nous étions en présence d'un alcool secondaire, probablement le carvomenthol, mais plusieurs essais faits dans le but d'obtenir un dérivé que nous aurions pu comparer avec le dérivé correspondant du carvomenthol, n'ont pas réussi.

Traité par l'isocyanate de phényle à froid, notre alcool se déshydrate en donnant la diphénylurée (P. F. 235° C.) et du carbure que l'on reconnaît par sa propriété de décolorer le brome.

Plusieurs tentatives faites en vue de préparer un phthalate acide n'ayant pas réussi, nous avons traité l'alcool avec du chlorure de cinnamyle dans le but d'obtenir un éther cinnamique. Nous avons eu déshydratation du produit avec formation de carbure et d'acide cinnamique (P. F. 131°).

Nous avons ensuite oxydé notre alcool, et en même temps et dans exactement les mêmes conditions un échantillon de carvomenthol au moyen de l'anhydride chromique en milieu acétique. Or, tandis que le carvomenthol se transforme intégralement en carvomenthone, notre alcool nous a donné immédiatement des produits acides. Ce composé ne pouvait donc être qu'un alcool tertiaire.

Ensuite nous avons dosé l'hydroxyle par la méthode de Zerevitnow :

Subst. : 0,20 gr.; Volume d'éthane : 19,5 cc. à 18° C. sous 763 mm.
Calculé pour $C_{10}H_{19}OH$: 10,90 o/o. Trouvé : 11,50 o/o.

Finalement nous avons essayé de préparer un éther de cet alcool au moyen du bromure d'éthyl-magnésium en décomposant le dérivé magnésien par le chlorure de cinnamyle; mais quoique le dérivé organo-magnésien semblait être formé, nous n'avons jamais pu isoler un produit cristallisé ou distillant sans décomposition.

Toutes ces expériences nous ont confirmé dans l'idée que nous étions en présence d'un alcool tertiaire, et nos considérations théoriques nous ont amené à penser que notre produit était identique avec le carvomenthol tertiaire.

Ayant déjà fait la synthèse du chlorure tertiaire du carvomenthol, il était facile de le convertir en alcool correspondant.

Nous avons d'abord préparé l'éther acétique par traitement du chlorure avec l'acétate d'argent. On chauffe 15 g. de chlorure dissous dans 50 cm³ d'acétone avec 20 g. d'acétate d'argent pendant 1 heure. L'éther acétique passe à 90°-92° C. sous 19 mm. Par saponification de cet éther, on obtient le carvomenthol tertiaire de von Baeyer, dont nous donnons ici les constantes :

	α	D	β
$n_{24.6}$	1,45359	1,46197	1,46785
R. M. calculée . .	47,499	47,703	48,212
R. M. trouvée . .	47,236	47,507	48,014
E. M.	-0,263	-0,196	-0,198

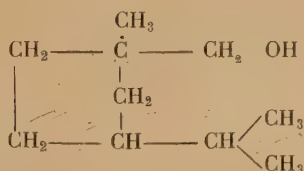
$$E_{22} = 101^0-102^0 \text{ C.} \quad d \frac{24.6}{4^0} = 0,91760.$$

Ces constantes se confondent avec celles trouvées pour l'alcool tertiaire obtenu en partant de l'amine dihydrofencholénique (p. 42).

TROISIÈME PARTIE

Etude du produit de déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique

En considérant la formule de l'alcool dihydrofencholénique :



on voit immédiatement que la déshydratation de ce composé doit donner lieu à une transposition moléculaire, mais on ne peut avoir *a priori* une idée nette sur la constitution du produit obtenu.

Nous avons déjà rencontré, au cours de ce travail, deux transpositions dans ce même noyau. Nous avons pu constater que dans les deux cas il y a extension du noyau. Donc nous pouvions nous attendre à ce que la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique donne aussi lieu à une extension du noyau. Le carbure résultant de cette transposition serait alors sinon le même, tout au moins un isomère des carbures obtenus précédemment.

Or le produit que nous avons obtenu bout plusieurs degrés plus bas que les autres carbures, et a des constantes physiques sensiblement différentes.

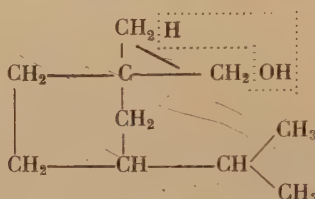
De plus ce carbure présente une différence très nette par ses propriétés chimiques.

Tandis que les carbures obtenus précédemment ont pu être identifiés avec le carvomenthène, et leurs chlorures avec le chlorure tertiaire carvomenthyle, l'étude de celui-ci montre

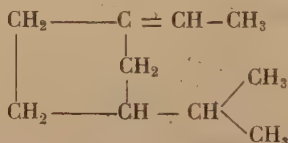
très clairement que l'on ne peut lui attribuer la même formule.

L'oxydation permanganique nous ayant donné de l'acide acétique et un produit neutre répondant à la formule $C_8H_{14}O$, et qui semble être la β -isopropylcyclopentanone, nous croyons pouvoir expliquer le mécanisme de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique par le processus suivant.

Par perte d'une molécule d'eau au dépens de l'hydroxyle du groupement alcoolique et d'un atome d'hydrogène du groupe méthyl, il y a formation d'un dérivé triméthylénique :



Le carbure que nous obtenons par déshydratation peut être ou ce dérivé triméthylénique ou un carbure non saturé provenant d'une seconde transposition qui provoque la rupture du noyau triméthylénique :



Or la valeur de la réfraction moléculaire de ce composé correspond à celle du corps ayant une double liaison, et nous croyons pouvoir lui attribuer la deuxième formule.

CHAPITRE PREMIER

DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

Cherchant une méthode convenable pour effectuer la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique sans abîmer le

produit, nous avons fait plusieurs essais, en faisant passer les vapeurs de cet alcool sur les agents déshydratants chauffés à des températures différentes; nous avons constaté que le meilleur procédé consiste à employer la terre d'infusoire chauffée à 400°-450° C.

L'appareil consiste en un ballon à distiller possédant une tubulure latérale à angle droit, dans lequel on porte l'alcool à l'ébullition. Cette tubulure est adaptée à un tube à combustion de 65 cm. de longueur et de 1 cm. de diamètre, contenant de la terre d'infusoire en grains, et que l'on chauffe à 400°-450° C. au moyen d'une petite grille à combustion. On termine l'appareil par un système réfrigérant convenable destiné à condenser les produits de la réaction.

On règle la distillation de l'alcool comme pour une distillation ordinaire, c'est-à-dire deux gouttes de produit condensées par seconde.

Quand la réaction est terminée, on sépare le carbure et l'eau par décantation, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille. Le produit passe entièrement à 60°-61° C. sous 16 mm., et la transformation est intégrale.

L'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1510 gr.; CO₂ : 0,4826 gr.; H₂O : 0,1753 gr.
 Calculé pour C₁₀H₁₈ : C = 86,95 o/o; H = 13,04 o/o.
 Trouvé : C = 87,17 o/o; H = 12,90 o/o.

Les constantes physiques sont :

$$E_{16} = 60^{\circ}\text{--}61^{\circ}\text{ C. } d_{40}^{24^{\circ}6} = 0,81550.$$

	α	D	β
$n_{24^{\circ}6}$	1,45211	1,45474	1,46146
R. M. calculée . . .	45,478	45,711	46,274
R. M. trouvée . . .	45,660	45,890	46,475
E. M.	+0,182	+0,179	+0,201

CHAPITRE II

OXYDATION DU PRODUIT DE DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL
DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

Nous avons oxydé ce produit d'abord avec l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique cristallisable; ensuite avec une solution de permanganate à 2 pour 100, et finalement avec une solution de permanganate dans de l'acétone.

Les premières oxydations ont été faites avec de l'anhydride chromique dans de l'acide acétique cristallisable. En mélangeant le carbure avec l'acide acétique (3 volumes d'acide pour 1 de carbure) on obtient, sans qu'il y ait dégagement de chaleur, une solution rouge clair qui devient rapidement plus foncée, tout en restant limpide (Nous reparlerons de ceci plus loin).

20 g. de carbure ont été oxydés avec 10 g. 2 de CrO_3 dans 200 g. d'acide acétique cristallisable. On mélange le carbure avec 3 fois son volume d'acide acétique, et l'on ajoute peu à peu, en agitant constamment, la solution d'anhydride chromique. On s'arrange pour que la température ne dépasse pas 40°C .

Ainsi nous avons obtenu 13 g. de produits neutres que nous avons rectifiés. A la distillation, nous avons recueilli 7 g. de carbure n'ayant pas réagi ($E_{25} = 72^\circ \text{C}$.), 5 g. d'un produit passant entre 110° - 140°C ., et un résidu non distillable. La rectification de la seconde fraction nous a donné 2 g. passant à 115° - 118°C . sous 26 mm., et 2 g. passant à 120° - 135°C . sous 27 mm. L'analyse de la première de ces deux fractions nous a donné des résultats nous indiquant que l'anhydride chromique effectuait l'oxydation trop brusquement :

Subst. : 0,1875 gr.; CO_2 : 0,5070 gr.; H_2O : 0,1702 gr.

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: C o/o = 73,47 ; H o/o = 10,20.

Trouvé : C o/o = 73,75 ; H o/o = 10,09.

Nous avons alors changé d'agent d'oxydation et avons employé une solution aqueuse de permanganate. 30 g. de carbure furent traités par 14 g. de MnO_4K dissous dans 1.400 cm^3 d'eau, en nous plaçant dans les conditions nécessaires à la formation d'un glycol. La distillation des produits neutres nous a donné 15 g. de carbure n'ayant pas réagi ($E_{32} = 82^\circ\text{--}85^\circ\text{C.}$), et 8 g. d'un produit passant entre $112^\circ\text{--}117^\circ\text{C.}$ sous 27 mm. La deuxième fraction rectifiée passe à $112^\circ\text{--}114^\circ\text{C.}$ sous 27 mm. et l'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1555 gr.; CO_2 : 0,4479 gr.; H_2O : 0,1714 gr.

Subst. : 0,1403 gr.; CO_2 : 0,4020 gr.; H_2O : 0,1487 gr.

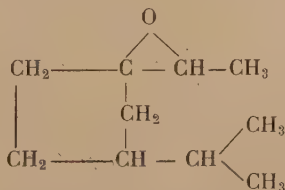
Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C o/o = 69,77 ; H o/o = 11,63.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$: C o/o = 77,90 ; H o/o = 11,70.

Trouvé : C o/o = 77,54 ; H o/o = 12,25.

C o/o = 78,08 ; H o/o = 11,78. •

Il est évident d'après ces résultats que nous n'avons pas obtenu le glycol, mais les analyses correspondent à un oxyde d'éthylène provenant de l'enlèvement d'une molécule d' H_2O à une molécule de glycol. Cet oxyde d'éthylène peut être représenté par la formule :



Ces oxydations nous ont donné de très petites quantités de produits acides qui se présentent sous la forme d'une matière visqueuse ne cristallisant pas, même après purification, et ne pouvant être distillé. Nous avons essayé de préparer l'amide correspondante en passant par le chlorure acide, mais nous avons toujours obtenu un produit brun,

visqueux, et ne cristallisant pas. N'ayant pas réussi à obtenir un sel d'argent, nous avons tenté de préparer un sel de cuivre. Nous avons alors obtenu une poudre vert foncé dont l'analyse nous a donné :

Subst. : 0,0866 gr ; CuO : 0,0112 gr.; Cu o/o = 10,33.

Finalement nous avons oxydé ce carbure au moyen du permanganate en solution acétonique. Comme produit neutre nous avons obtenu un corps distillant à 108°-110° C. sous 19 mm., donnant avec le bisulfite de soude un composé d'addition, et dont l'analyse nous a donné :

Subst. : 0,1452 gr.; CO₂O : 0,4040 gr.; H₂O : 0,1499 gr.

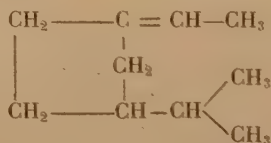
Calculé pour C₈H₁₄O : C o/o = 76,19 ; H o/o = 11,11.

Trouvé : C o/o = 75,88 ; H o/o = 11,46.

Ce corps semblerait être la β-isopropylpentanone.

• Les produits acides sont constitués par de l'acide acétique, et un corps brun visqueux, ne cristallisant pas, et ne pouvant être distillé.

Ces faits nous ont amenés à penser que nous pouvions attribuer à notre carbure la formule suivante :



Evidemment l'étude de ce corps demande à être poursuivie plus loin, et nous ne croyons pas pouvoir établir sa constitution uniquement en dégradant la molécule par oxydation. Nous donnons dans le chapitre suivant d'autres propriétés et réactions de ce carbure.

CHAPITRE III

QUÉLQUES RÉACTIONS DU PRODUIT DE DÉSHYDRATATION
DE L'ALCOOL DIHYDROFENCHOLÉNIQUE

Comme nous l'avons déjà remarqué, ce carbure traité avec l'acide acétique subit une coloration semblable à celle que nous avons observée dans la fixation de HCl sur les autres carbures, et que M. Bouveault a signalée (*) comme étant caractéristique de ces réactions.

Rappelons-nous que le camphène traité par les acides acétique et sulfurique se transforme en l'éther acétique de l'isobornéol. Nous avons pensé effectuer la même réaction avec notre carbure. Nous n'avons pas obtenu d'éther, mais nous croyons avoir effectué l'isomérisation partielle de notre carbure.

Nous avons ensuite essayé de combiner HCl au produit de déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique en faisant passer l'acide chlorhydrique sec dans une solution du produit dans l'alcool absolu (La méthode a été décrite précédemment). Nous avons constaté le phénomène suivant : avec les autres carbures, au bout d'un certain temps, nous avions dégagement d'HCl, et le carbure était alors entièrement transformé en chlorure ; avec le carbure provenant de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique, nous avons au bout du même temps dégagement d'HCl, mais 20 pour 100 seulement du carbure sont transformés en chlorure. Les 80 pour 100 restant ont constitué par un produit non pas identique avec le carbure original, mais dont les constantes se rapprochent sensiblement de celles des carbures obtenus en enlevant HCl aux chlorures formés à partir de l'alcool dihydrofencholénique. En effet quand on traite ce composé de nouveau par l'acide chlorhydrique, il se convertit intégralement en

(*) Bull. soc. chim., 1910, I, 729.

chlorure dont les constantes sont identiques (aux erreurs d'expérience près) avec celles du chlorure préparé directement à partir de l'alcool dihydrofencholénique.

Les constantes du chlorure obtenu directement à partir du produit de déshydratation sont :

$$E_{21} = 96^{\circ}\text{--}99^{\circ}\text{C.} \quad d \frac{21^{\circ}9}{4^{\circ}} = 0,91234.$$

	α	D	β
$n_{21^{\circ}9}$	1,45591	1,45854	1,46443
R. M. calculée	50,817	51,045	51,609
R. M. trouvée	52,015	52,275	52,851
E. M.	+1,198	+1,235	+1,242

Le carbure qui constitue les 80 pour 100 du produit obtenu par l'action d'HCl sur le carbure provenant de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique a pour constantes :

$$E_{16} = 67^{\circ}\text{--}70^{\circ}\text{C.} \quad d \frac{22^{\circ}4}{4^{\circ}} = 0,82357.$$

	α	D	β
$n_{22^{\circ}4}$	1,45121	1,45394	1,46017
R. M. calculée	45,478	45,711	46,271
R. M. trouvée	45,126	45,370	45,908
E. M.	-0,352	-0,341	-0,363

Les constantes du chlorure obtenu en partant de ce carbure, soumis de nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique, sont :

$$E_{23} = 100^{\circ}\text{--}101^{\circ}\text{C.} \quad d \frac{25^{\circ}2}{4^{\circ}} = 0,92814.$$

	α	D	β
$n_{25^{\circ}2}$	1,45721	1,45964	1,46582
R. M. calculée	50,817	51,045	51,709
R. M. trouvée	51,244	51,496	52,085
E. M.	+0,427	+0,445	+0,476

Nous avons alors essayé d'isomériser le carbure provenant de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique en le

faisant bouillir avec de l'acide sulfurique à 30 pour 100 pendant quelques heures. Le produit résultant de cette opération bout plus degrés plus haut que le carbure initial. Il a pour constantes :

$$E_{46} = 67^0-70^0 \text{ C.} \quad d_{\frac{23^05}{40^0}} = 0,81220.$$

	α	D	β
n_{23^05}	1,45521	1,45804	1,46503
R. M. calculée . . .	45,478	45,711	46,274
R. M. trouvée . . .	45,948	46,205	46,801
E. M.	+0,470	+0,494	+0,527

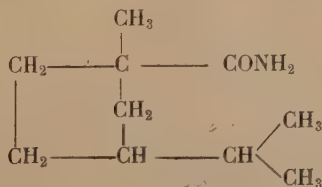
En résumé, le carbure provenant de la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique est facilement isomérisé par traitement avec des acides. Le produit de cette réaction bout sept degrés plus haut que le carbure primitif, et montre certaines différences dans ses constantes physiques. De plus les chlorures provenant de la fixation de HCl sur ces carbures, quoique leurs points d'ébullition soient sensiblement les mêmes, ont de grandes différences dans les valeurs de leurs densités et dans leurs réfractions.

Nous avons essayé de préparer des éthers cristallisés de ces chlorures mais sans succès.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

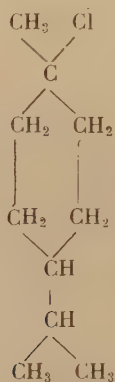
Le présent travail peut se résumer ainsi :

Première partie. — Nous avons réduit l'amide dihydrofencholénique par le sodium et l'alcool absolu, et nous avons

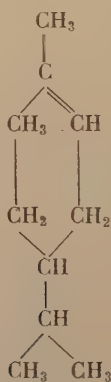


ainsi obtenu l'alcool et l'amine dihydrofencholéniques. Nous avons identifié l'alcool avec celui obtenu par M. Semmler en réduisant l'éther de l'acide fencholique.

Nous avons fait agir sur cet alcool différents agents chlorurants. Au lieu d'obtenir le chlorure normal, nous avons eu, par suite d'une transposition moléculaire, un chlorure tertiaire que nous avons identifié avec le chlorure de carvomenthyle tertiaire, obtenu par une autre voie.



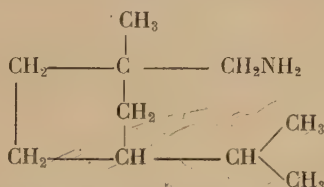
A partir du chlorure nous avons préparé par soustraction d'HCl un carbure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, qui semble être identique avec le carvomenthène ;



et qui donne par addition de HCl de nouveau le chlorure.

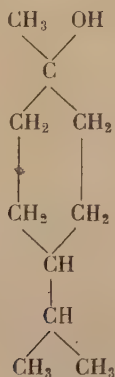
Le chlorure traité par l'acétate d'argent nous a donné un éther acétique qui, par saponification, fournit un alcool tertiaire dont les constantes physiques sont identiques, aux erreurs d'expérience près, avec celles du carvomenthol tertiaire que nous avons préparé.

Deuxième partie. — Nous avons étudié l'amine dihydrofencholénique, qui n'avait pas encore été obtenue :



et nous avons préparé quelques-uns de ses dérivés : chlorhydrate, sulfate, acétate, dérivé acétylé, dérivé benzylidénique.

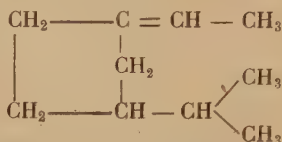
Par action de l'acide azoteux sur le chlorhydrate de cette amine, nous avons obtenu par suite d'une transposition moléculaire, un alcool tertiaire que nous avons identifié avec le carvomenthol tertiaire :



et un carbure qui semble identique avec le carvomenthène.

Troisième partie. — Nous avons effectué la déshydratation de l'alcool dihydrofencholénique, et avons étudié le car-

bure provenant de cette déshydratation. Par une série d'oxydations nous avons dégradé la molécule. Nos expériences nous ont permis de faire une hypothèse sur sa constitution, et de lui attribuer la formule :



Par action de l'HCl sur ce carbure une partie seulement a été transformée en chlorure, le reste ayant subi une isomérisation. Par l'action de l'acide sulfurique nous avons effectué la même isomérisation.

En raison de l'impossibilité où nous nous trouvions de préparer des dérivés cristallisés avec nos produits, nous fûmes contraint de nous baser en grande partie sur la détermination de leurs constantes physiques pour leur identification. Remarquons seulement qu'avec les erreurs d'expérience inévitables, il n'est pas possible de caractériser ainsi nettement des corps entre lesquels il n'y a que de petites différences dans les valeurs de ces constantes.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les rayons positifs

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 décembre 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

